




# Photopolymerisable composition and photopolymerisable recording material produced therefrom

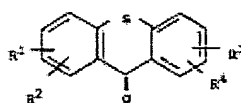
**Patent number:** DE4027301  
**Publication date:** 1992-03-05  
**Inventor:** GEISLER ULRICH DR [DE]; FROMMELD HANS-DIETER DR [DE]; RUCKERT HANS DR [DE]  
**Applicant:** HOECHST AG [DE]  
**Classification:**  
 - international: C08F2/50; G03F7/031; G03F7/09  
 - european: G03F7/031  
**Application number:** DE19904027301 19900829  
**Priority number(s):** DE19904027301 19900829

## Also published as:

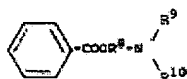
 EP0474009 (A1)  
 JP6067427 (A)  
 EP0474009 (B1)

Abstract not available for DE4027301  
 Abstract of corresponding document: **EP0474009**

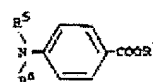
A photopolymerisable composition is described which contains a polymeric binder, a free-radical-polymerisable compound having at least one terminal ethylenic double bond and a photoinitiator combination consisting of an N-heterocyclic compound, a thioxanthone derivative of the formula I and a dialkylamino compound of one of the formulae II or III in which R<1>, R<2>, denote hydrogen or halogen atoms or R<3> and R<4> denote alkyl, alkoxy, carboxyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl groups, R<5>, R<6>, R<9> and R<10> denote alkyl groups, R<7> denotes an alkyl or alkoxyalkyl group and R<8> denotes an alkylene group. The mixture is highly photosensitive and produces photoresist templates with vertical edges.



(I)



(II)



(III)

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑩ **Offenlegungsschrift**  
**DE 40 27 301 A 1**

②1 Aktenzeichen: P 40 27 301.6  
②2 Anmeldetag: 29. 8. 90  
④3 Offenlegungstag: 5. 3. 92

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**G 03 F 7/031**  
G 03 F 7/09  
C 08 F 2/50  
// C 08 F 20/20, 20/28,  
20/36, G 03 F 7/032,  
7/033, C 07 D 335/16,  
227/00, 241/40

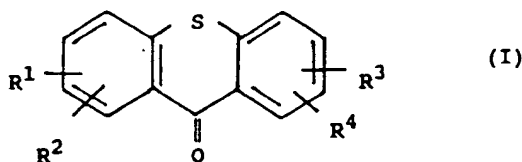
DE 40 27 301 A 1

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

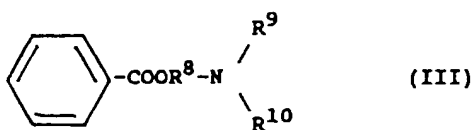
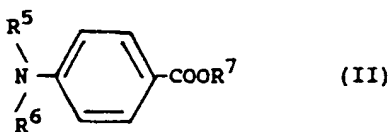
⑦2 Erfinder:  
Geißler, Ulrich, Dr., 6203 Hochheim, DE; Frommeld,  
Hans-Dieter, Dr.; Ruckert, Hans, Dr., 6200  
Wiesbaden, DE

⑤4 Photopolymerisierbares Gemisch und daraus hergestelltes photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial

⑤7 Es wird ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und eine Photoinitiatorkombination aus einer N-heterocyclischen Verbindung, einem Thioxanthonderivat der Formel I



und einer Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III

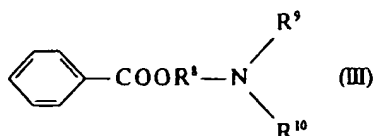
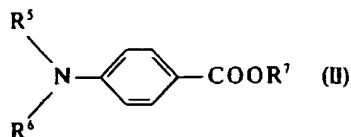


enthält, worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxycarbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppen  
R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> Alkylgruppen  
R<sup>7</sup> eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und  
R<sup>8</sup> eine Alkylengruppe  
bedeuten. Das Gemisch ist hochlichtempfindlich und ergibt Photoresistschablonen mit senkrechten Flanken.

DE 40 27 301 A 1





enthält, worin

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppen,  
 $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  Alkylgruppen,  
 $\text{R}^7$  eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und  
 $\text{R}^8$  eine Alkylengruppe

bedeuten.

Erfindungsgemäß wird ferner ein photopolymerisierbares photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer photopolymerisierbaren Schicht vorgeschlagen, die als wesentliche Bestandteile

- a) ein polymeres Bindemittel,
- b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und
- c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

enthält.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht als weitere Photoinitiator-Komponenten die vorstehend genannten Verbindungen (d) und (e) enthält.

Die Thioxanthone der Formel I sind vorzugsweise Verbindungen, in denen mindestens zwei der Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$ , vorzugsweise drei dieser Reste Wasserstoffatome sind. Wenn diese Reste Alkyl- oder Alkoxyreste sind oder enthalten, können diese im allgemeinen 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Als Aryloxycarbonylgruppen werden Phenylloxycarbonylgruppen bevorzugt, die ggf. durch Halogenatome oder  $\text{C}_1 - \text{C}_3$ -Alkylgruppen substituiert sind. Als Halogenatome werden Chlor- und Bromatome bevorzugt.

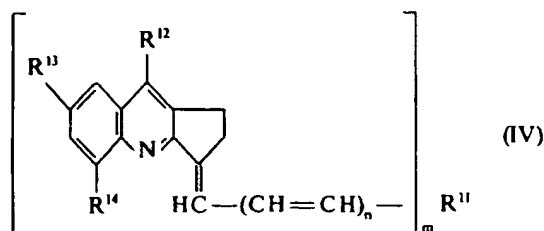
In den Dialkylaminoverbindungen der Formeln II und III sind  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  Alkylgruppen mit im allgemeinen 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.  $\text{R}^7$  ist im allgemeinen eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3, oder eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.  $\text{R}^8$  hat im allgemeinen 2 bis 6 Kohlenstoffatome.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I mit  $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$  und  $\text{R}^2$  bis  $\text{R}^4 = \text{Wasserstoff}$  und als Cointiatoren Verbindungen der Formel II.

Beispiele für bevorzugte N-heterocyclische Verbindungen sind in der DE-A 20 27 467 beschrieben. Es handelt sich hierbei um Verbindungen vom Acridin- oder Phenazintyp, die in einem der äußeren aromatischen Ringe ein weiteres Stickstoffatom als Heteroatom und an diesen Ringen bis zu zwei anellierte Benzolringe enthalten können und die ferner bis zu drei Substituenten tragen können, die gleich oder verschieden sind und H, Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Amino-, Acylamino- oder Aralkenylreste sind.

Als weitere N-heterocyclische Verbindungen sind Chinoxaline und Chinazoline zu nennen, wie sie in der DE-A 20 39 861 beschrieben sind. Ebenso sind die in der EP-A 3 74 704 beschriebenen substituierten Acridine geeignet.

Weitere Beispiele sind in der EP-A 2 20 589 beschrieben. Es handelt sich dabei um Chinoline, insbesondere 2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[b]chinoline der allgemeinen Formel IV



worin

## Belichtungsvorlage 1

5	dunkel	47 $\mu\text{m}$	(Linien)
	transparent	300 $\mu\text{m}$	(Abstände)
	Breite des freigelegten Kanals (Oberkante/Unterkante)		
	A (V)	—	nicht aufgelöst
10	B (V)	71/58 $\mu\text{m}$	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe Resistabhebung
	C	47/47 $\mu\text{m}$	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe

## Belichtungsvorlage 2

20	dunkel	300 $\mu\text{m}$	
	transparent	46 $\mu\text{m}$	
	Breite der Resistlinie (Oberkante/Unterkante)		
	A (V)	46/50 $\mu\text{m}$	positive Resistflanken
25	B (V)	34/31 $\mu\text{m}$	negative Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe Resistabhebung
	C	45/45 $\mu\text{m}$	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe

## Belichtungsvorlage 3

35	dunkel	71 $\mu\text{m}$	
	transparent	300 $\mu\text{m}$	
	Kanal (Oberkante/Unterkante)		
	A (V)	—	nicht aufgelöst
40	B (V)	85/76 $\mu\text{m}$	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe
	C	69/69 $\mu\text{m}$	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe

Die beiliegenden Bilder (Fig. 1) zeigen mikroskopische Aufnahmen von Querschnitten durch die entsprechenden Resistmuster.

## Beispiel 2

Zu Stammlösungen aus je

20 Gt des in Beispiel 1 angegebenen Polymeren, zugesetzt als 50%ige Lösung (40 Gt) in Ethanol/Butanol 1 : 1,  
 4 Gt Trimethylolpropantriacylat,  
 4 Gt des Diurethans aus 2 mol Hydroxyethylmethacrylat und 1 mol 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat,  
 2 Gt des Umsetzungsprodukts aus 1 mol Hydroxyethylmethacrylat, 5 mol Ethylenoxid und 1 mol Butylisocyanat,  
 0,45 Gt Leukokristallviolett,  
 0,012 Gt Viktoriareinblau FGA und  
 0,03 Gt Tribrommethylphenylsulfon in  
 26 Gt Butanon und  
 13 Gt Ethanol

wurden als Photoinitiatoren

# DE 40 27 301 A1

- A (V) 0,06 Gt 9-(4-Methoxy-phenyl)-acridin,  
 B (V) 0,24 Gt Isopropylthioxanthon und  
 0,30 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäureethylester oder  
 C 0,06 Gt 9-(4-Methoxy-phenyl)-acridin, 5  
 0,24 Gt Isopropylthioxanthon und  
 0,30 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäureethylester

zugesetzt.

Durch Aufschleudern wurden wie in Beispiel 1 beschriebenen Trockenresistschichten hergestellt. Es wurde laminiert, 9 s durch die unten beschriebenen Belichtungsvorlagen 4, 5 und 6 belichtet und in 1%iger Sodalösung entwickelt.

Belichtungsvorlage 4			15
dunkel	43 µm		
transparent	300 µm		
Kanal (Oberkante/Unterkante)			20
A (V)	—	nicht aufgelöst	
B (V)	54/40 µm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe	
C	44/42 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe	25
Belichtungsvorlage 5			30
dunkel	56 µm		
transparent	300 µm		
Kanal (Oberkante/Unterkante)			35
A (V)	58/42 µm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe	
B (V)	70/61 µm	wie A	
C	56/54 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe	40
Belichtungsvorlage 6			45
dunkel	65 µm		
transparent	300 µm		
Kanal (Oberkante/Unterkante)			50
A (V)	65/45	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe	
B (V)	77/69 µm	wie A	
C	66/64 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe	55

Phenylacridin führt zu einer schlechteren Auflösung, verbunden mit der Ausbildung stark positiver Resistflanken und abgerundeten Resistflanken. Das Thioxanthon/Amin-Gemisch ergibt eine reduzierte Lichtempfindlichkeit und keine 1 : 1 Wiedergabe der Strukturen. Außerdem ist die Resistflankenform positiv, insbesondere bei feinen Strukturen. Schnittbilder der Muster sind in Fig. 2 wiedergegeben.

## Beispiel 3

Vier Stammlösungen aus je

54 Gt eines Polymerisats aus Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Hexylmethacrylat (35 : 5 : 60),  
 16 Gt des Diurethans aus 2 mol Hydroxyethylmethacrylat und 1 mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat,

30 Gt Polyethylenglykol-400-dimethacrylat,  
 0,1 Gt 1,4-Bis-(4-tert.butoxy-phenylamino)-5,8-dihydroxyanthrachinon und  
 0,05 Gt Samaronmarineblau HR (CI Disperse Blue 290) in  
 110 Gt Butanon und  
 5 110 Gt Ethanol

wurden

A (V) 0,5 Gt 9-Methylbenz[a]phenazin,

10 B 0,5 Gt 9-Methylbenz[a]phenazin,  
 0,5 Gt Isopropylthioxanthon und  
 0,5 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäurebutylester,

C (V) 0,5 Gt 2,3-Bis(p-methoxyphenyl)-6-methoxychinoxalin,

15 D 0,5 Gt 2,3-Bis(p-methoxyphenyl)-6-methoxychinoxalin  
 0,5 Gt Isopropylthioxanthon und  
 0,5 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäurebutylester

20 als Photoinitiatoren zugesetzt.

Die Lösungen wurden wie im Beispiel 1 beschrieben auf Polyethylenterephthalatfolie aufgebracht und getrocknet.

Die Folien wurden ebenso auf mit Kupferfolie kaschierte Phenolharz-Schichtstoffplatten laminiert und anschließend unter einer Vorlage, die aus einem Linienmuster mit 50 µm breiten schwarzen Linien und 50 µm breiten Zwischenräumen sowie einem Graustufenkeil bestand, so belichtet, daß nach dem Entwickeln mit 25 1%iger Sodalösung (30°C—45 Sekunden Sprühen) der Resist unter der Stufe 8 (optische Dichte 1,18) noch ausreichend gehärtet war und stehen blieb, der Resist unter der Stufe 9 (optische Dichte 1,33) aber durch den Entwickler gelöst und entfernt wurde.

Anschließend wurde die Auflösung beurteilt:

30 Die erfindungsgemäßen Muster B und D gaben das 50 µm-Balkenmuster vorzüglich wieder, bei den Mustern A und C waren die belichteten Balken zusammengewachsen, d. h. auch unter den schwarzen Linien hatte eine gewisse Lichtvernetzung und Photohärtung stattgefunden.

#### Patentansprüche

35 1. Photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile

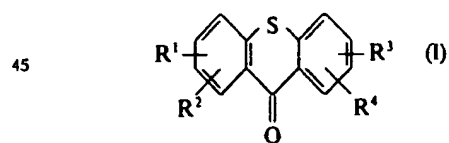
a) ein polymeres Bindemittel,

b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und

c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

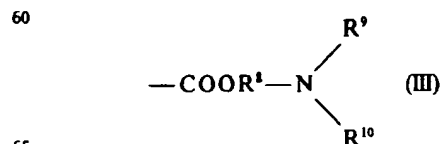
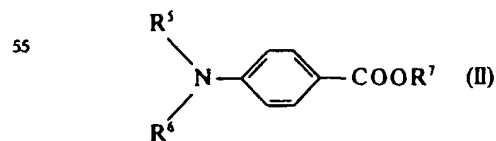
40 enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Photoinitiator-Komponenten

d) ein Thioxanthonderivat der Formel I



50 und

e) eine Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



enthält, worin

$R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxycarbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppen,  
 $R^5, R^6, R^9$  und  $R^{10}$  Alkylgruppen,  
 $R^7$  eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und  
 $R^8$  eine Alkylengruppe  
 bedeuten.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die N-heterocyclische Verbindung eine Acridin-, Phenazin-, Chinoxalin- oder Chinolinverbindung ist.

3. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die N-heterocyclische Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-% darin enthalten ist.

4. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es je 0,1 bis 4 Gew.-% an Verbindung (d) und Verbindung (e) enthält.

5. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 20 Gewichtsteile der Gesamtmenge an (d) + (e) je 1 Gewichtsteil N-heterocyclische Verbindung (c) enthält.

6. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis von (d) zu (e) 3 : 1 bis 1 : 3 beträgt.

7. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel wasserunlöslich und in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich ist.

8. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 90 Gew.-% Bindemittel und 10 bis 75 Gew.-% an polymerisierbaren Verbindungen enthält.

9. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer photopolymerisierbaren Schicht, die als wesentliche Bestandteile

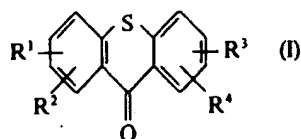
a) ein polymeres Bindemittel,

b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und

c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

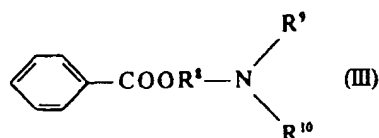
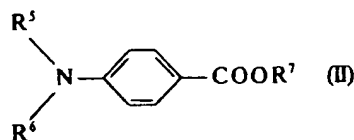
enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Photoinitiator-Komponenten

d) ein Thioxanthonderivat der Formel I



und

e) eine Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



enthält, worin

$R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxycarbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppen,

$R^5, R^6, R^9$  und  $R^{10}$  Alkylgruppen,

$R^7$  eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und

$R^8$  eine Alkylengruppe

bedeuten.

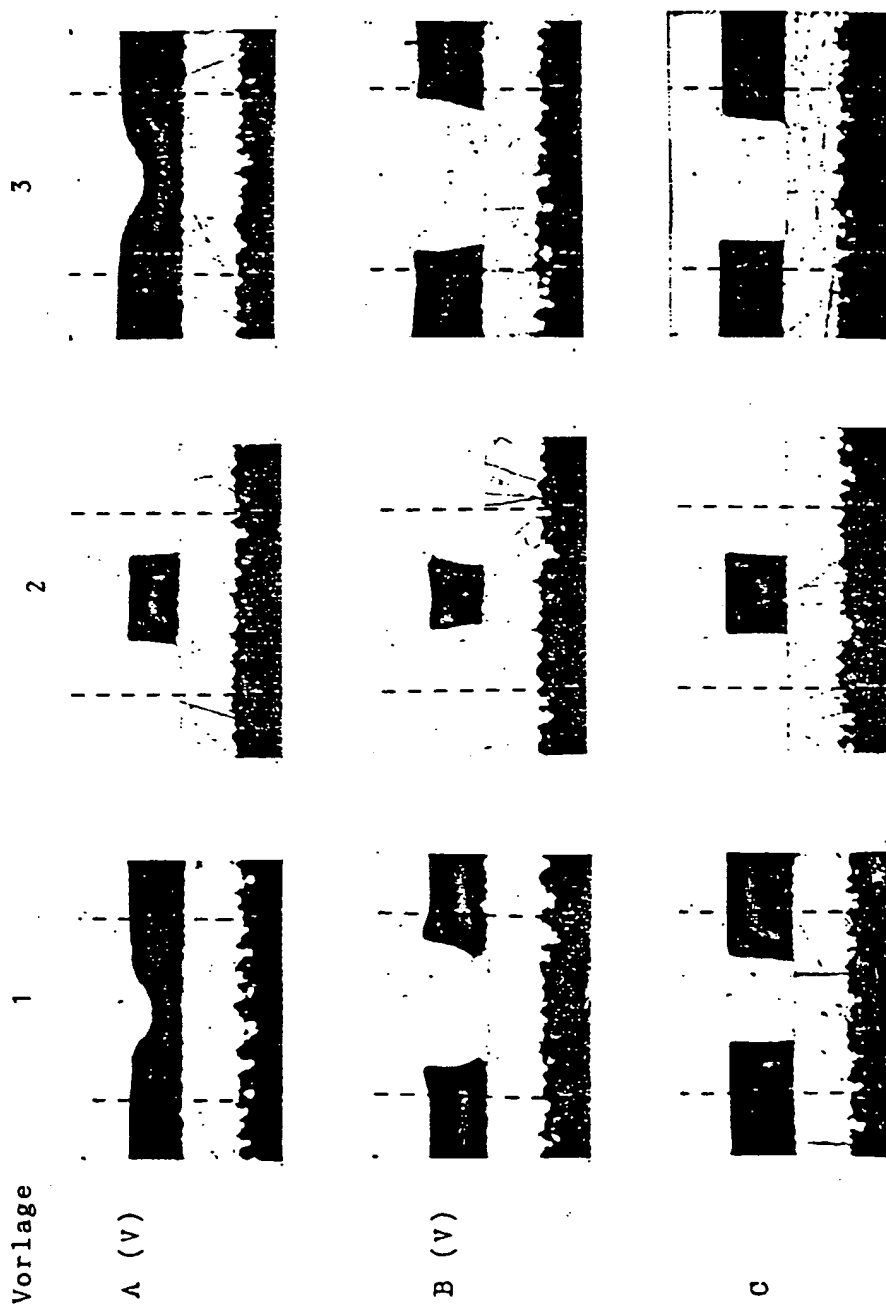
10. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger eine flexible transparente Kunststoffolie ist, die mit der photopolymerisierbaren Schicht abtrennbar verbunden ist und daß die Schicht auf der dem Schichtträger abgewandten Seite eine flexible Abdeckfolie trägt, deren Haftung an der photopolymerisierbaren Schicht geringer ist als die des Schichtträgers.



— Leerseite —

BEST AVAILABLE COPY

Figur 1



Figur 2

